

PRESENCIA DE PALIGORSKITA EN SUELOS DE LA ZONA DE ECIJA.

J.L. Pérez Rodríguez; M.I. Carretero y E. Gómez Asensio.

Instituto de Ciencia de Materiales. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología.

INTRODUCCION

La paligorskita es un mineral frecuente en zonas áridas y semiáridas (Singer y Galán, 1984), aunque la bibliografía existente sobre su presencia en suelos es escasa. Recientemente se ha prestado un mayor interés a la presencia de este mineral en los suelos.

La paligorskita ha sido descrita en suelos de países del cercano y medio Este, Norte y Sur de Africa, Norte y Centro de América, Australia y algún país de Europa.

En España, donde existen las mayores reservas del mundo de minerales fibrosos, la génesis de dichos minerales ha sido discutida por diversos investigadores. Sin embargo, son pocos los trabajos dedicados al estudio de estos minerales en los suelos (Sánchez Camazano et al., 1984).

La dificultad para caracterizar paligorskita en suelos radica en que su presencia se determina por difracción de rayos X, técnica con la que la paligorskita queda enmascarada por la ilita, ya que ambos minerales suelen encontrarse juntos.

La mayoría de los trabajos dedicados al estudio de paligorskita en suelos indican que este mineral es heredado del sedimento calizo y que debido a su fácil alteración es eliminado del perfil, encontrándose sólo en suelos poco lavados. Sin embargo, en algunos suelos no existe evidencia de que la paligorskita tenga un carácter heredado demostrándose que este mineral posee un origen edafogenético. Martín de Vidales et al. (1987) proponen un modelo edafodiagenético en que la génesis de paligorskita se produce como consecuencia de la alteración de esmectitas.

En este trabajo se trata de caracterizar paligorskita en suelos de Ecija, donde por sus características geológicas y climáticas puede estar presente este mineral, sin que hasta el momento actual haya sido descrita su presencia.

MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

Los suelos están desarrollados en una zona considerada en el mapa geológico de España como Plio-Cuaternario. Aparecen canturrales de cuarcita bien rodados con algunos cantos aplanados, arcillas rojas, limos pardo oscuros, tobas margosas y auténticos caliches debido a exudación en algunos casos y en otros procedentes de la evolución de lagunas residuales, en una amplia llanura de génesis fluvial.

De los suelos reconocidos en la zona (clasificados como Argixerall típico) se incluye la descripción de uno de ellos en la tabla 1.

Las muestras se molieron y tamizaron con una luz de malla de 2 mm, siendo posteriormente tratadas con acético acetato sódico pH=5 para eliminar los carbonatos. La arcilla ($\leq 2\mu$) se extrajo por sedimentación. El porcentaje de carbonato se determinó con un calcímetro Bernard. La capacidad de cambio usando acetato amónico. El análisis mecánico empleando el método del hidrómetro de cadena.

Difracción de rayos X.- Se han realizado diagramas de polvo y de

TABLA 1

Horiz.	Prof. (cm)	Descripción del perfil
Ap	0-30	Pardo rojizo oscuro (5YR3/4); limo arenoso; estructura grumosa gruesa y muy gruesa, moderada a fuertemente desarrollada; friable poroso; permeable; calizo; moderadamente orgánico; medianamente enraizado; actividad biológica media; algunas concreciones calizas y gravas; límite difuso y liso.
AB	30-60	Pardo rojizo (5YR4/4); arcilloso; estructura poliédrica subangular gruesa, moderadamente desarrollada; firme calizo; ligeramente orgánico; raíces pequeñas, poco densas; mediana actividad biológica; algunas concreciones calizas pequeñas y gravas, límite gradual y liso.
Bk	60-80	Rojo amarillento (5YR5/6); limo arenoso; estructura poliédrica subangular mediana y gruesa, moderadamente desarrollada; firme a friable; algo poroso; permeable muy calizo; abundantes concreciones calizas de tamaño mediano; límite difuso y liso.
Ck	80-140	Amarillo rojizo (5YR6/6); limo arcillo arenoso, estructura poliédrica subangular media y gruesa moderadamente desarrollada; firme a friable, algo poroso; permeable muy calizo; nódulos calizos grandes, blancos y duros.

agregados orientados (AO). En los AO de las muestras saturadas con Mg^{++} se hicieron tratamientos térmicos y de solvatación con etilenglicol y dimetilsulfóxido. Los AO de las muestras saturadas en K^+ se calentaron a 110 y 350°C. Se utilizó un equipo Siemens D-500.

Análisis químico.- Se atacaron 0.25 g de muestra con mezcla triácida HF , HNO_3 y $HClO_4$, midiendo las concentraciones de aluminio, hierro, calcio, magnesio, manganeso y cromo mediante absorción atómica y sodio y potasio por fotometría de llama. La sílice se determinó por digestión en autoclave, midiendo su concentración por absorción atómica.

El Silicio y aluminio no cristalino se extrajeron con KOH al 5% y el hierro no cristalino con oxalato-oxálico $pH=4.4$.

Análisis térmico diferencial.- Se calentó la muestra a 12°C/min. utilizando alúmina calcinada como referencia.

Microscopía electrónica de barrido.- Las muestras se hicieron conductoras con oro, previo a su observación. El microscopio dispone de un analizador de energía dispersiva de rayos X.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los suelos estudiados presentan un horizonte Ck diferente al resto del perfil, manifestado principalmente por la presencia de nódulos calizos grandes, blancos y duros. Esta variación marca una diferencia mineralógica como se verá posteriormente.

Presentan un pH ligeramente básico (7.60), los porcentajes de carbonatos son bajos en los horizontes más superficiales (5.70 y 15.50% en los horizontes Ap y AB) siendo muy altos en el resto de los horizontes

(64.20 y 62.70% en los horizontes Bk y Ck). Las capacidades de cambio varían de 39.18 y 31.51 meq/100g. en los horizontes superiores a 15.72 y 12.51 meq/100g. en los más profundos. Los cationes de cambio son Ca^{++} (35.08 a 10.33 meq/100g.) y Mg^{++} (3.00 a 2.00 meq/100g.) y existe también algo de K^+ (1.10 a 0.12 meq/100g.). El complejo de cambio está saturado. Presentan una acumulación de arcilla en el horizonte AB disminuyendo apreciablemente en el horizonte Bk y vuelve a aumentar algo en el Ck.

Los diagramas de difracción de rayos X de polvo, de las fracciones arcillas tratados con etilenglicol de los horizontes Ap, AB y Bk de uno de los perfiles estudiados, se dan en la figura 1. Aparece un pico correspondiente a una difracción a 17.65Å, de poca intensidad, atribuible a esmectita cuyo contenido aumenta en el horizonte Bk. Se observan difracciones a 9.98; 4.97; 3.33Å, etc. correspondiente a illita y a 7.18Å de caolinita. El porcentaje de este mineral es similar en todo el perfil. También está presente cuarzo (difracciones a 4.22 y 3.34Å).

Existen diferencias mineralógicas en los horizontes Ck con respecto al resto de los horizontes (fig. 2). Aparece una difracción muy intensa sobre 14Å, que hincha con etilenglicol, correspondiente a esmectita. La gran intensidad de esta difracción, comparado con el de los horizontes superiores, indica un aumento en la proporción de este mineral. Aparece una difracción a 10.36Å, la cual no está presente en los otros horizontes de estos perfiles, que junto a las de 6.36; 5.40; 3.18Å, etc. son atribuibles a paligorskita. Existen difracciones correspondientes a caolinita e illita, así como una difracción a 4.05Å que indica la presencia de cristobalita.

Los ATD del Horizonte Ck parecen coincidir con la presencia de paligorskita.

Los análisis químico de la muestra (≤ 2 mm) del horizonte Ck y de su fracción arcilla se dan en la tabla 2. En la fracción arcilla se observa la presencia de magnesio que debe corresponder a la paligorskita presente y potasio que corrobora la existencia de illita. El porcentaje del resto de los elementos presentes coincide con la mezcla de minerales deducida por difracción de rayos X.

El estudio al microscopio electrónico de barrido de la fracción arcilla del horizonte Ck indica la presencia de materiales fibrosos. La observación de la muestra tras eliminar los geles de hierro confirma la presencia de paligorskita. El análisis químico por energía dispersiva de rayos X indica que las fibras están constituidas por silicio, aluminio y magnesio.

La paligorskita fue observada también en muestras de suelo.

La formación de esta paligorskita puede ser atribuida a una formación durante la sedimentación o autigénica, formada a expensas de la alteración de la esmectita que está presente en estos sedimentos.

Para la formación durante la sedimentación es necesario que el medio suministre iones silicio y magnesio (que exista una elevada actividad de Mg^{++} y H_4SiO_4) y que el pH esté comprendido entre 8 y 9. Bajo estas condiciones, con estabilidad tectónica y clima árido, precipita sepiolita o paligorskita dependiendo de las cantidades de aluminio. En el caso de los suelos que se estudian en este trabajo la concentración de aluminio debió ser alta y la de magnesio más baja, por lo que se formó paligorskita. El exceso de silicio debió precipitar como chert (ópalo C-T) cuando todo el magnesio local había sido consumido. Esta puede ser la causa de que el último mineral mencionado esté presente en estas muestras. La presencia de los nódulos calizos bien cristalizados muestra condiciones de pH muy básicas y un medio en que se den soluciones con alto contenido en iones que permita la recristalización del carbonato cálcico. El magnesio

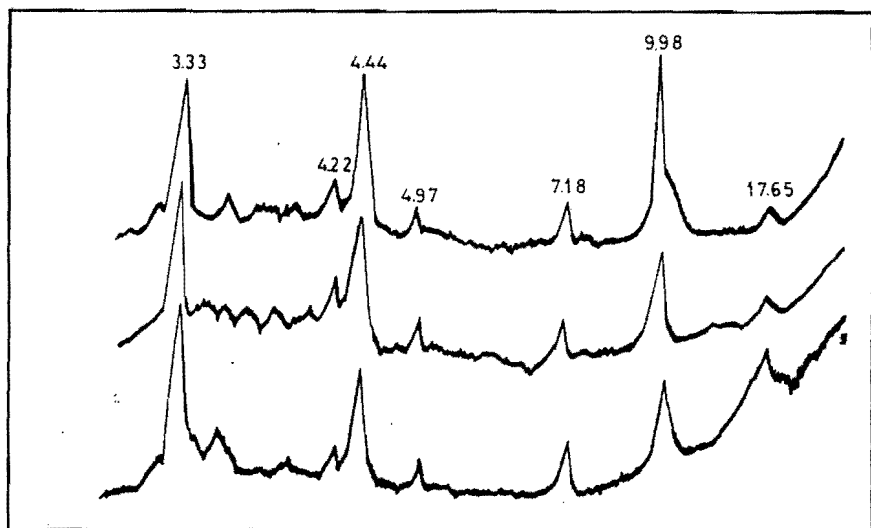


Fig. 1.- Diagramas de DRX de los Horizontes Ap, AB y Bk

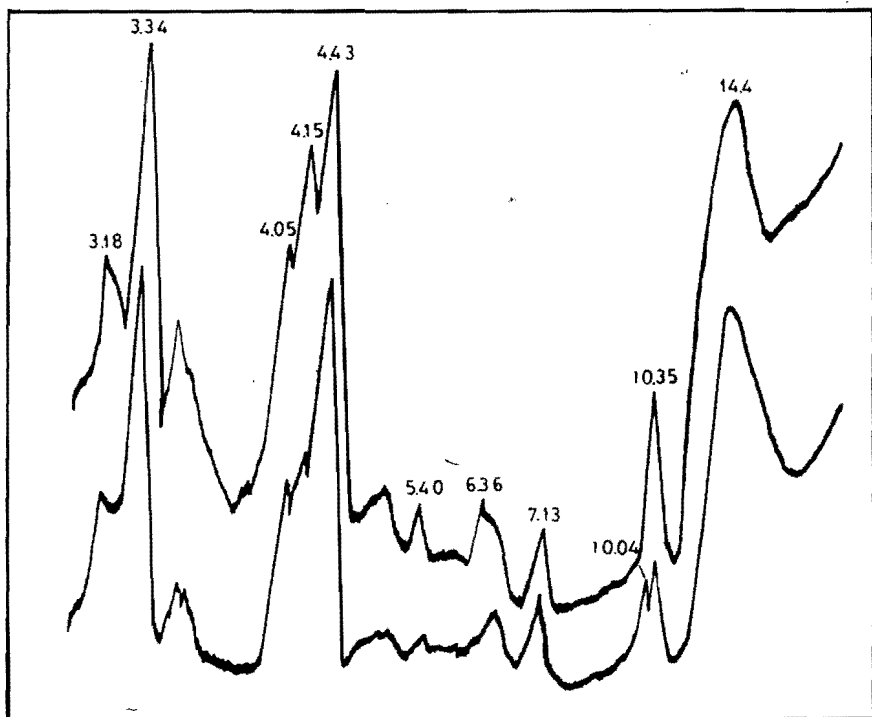


Fig. 2.- Diagramas de DRX de dos horizontes Ck

TABLA 2

Análisis químico de la fracción arcilla y muestra de 2 mm del horizonte Ck del suelo descrito en este trabajo.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Cr ₂ O ₃	P.p.c.
Arcilla	55.30	20.44	7.24	4.50	0.60	2.08	0.14	0.03	0.04	9.21
Suelo	20.95	4.14	1.46	0.68	39.17	0.38	0.61	0.02		33.18

también existía en el medio tal como se muestra en el análisis químico del suelo y de los cationes de cambio. Todos estos datos coinciden con la posibilidad de la formación de paligorskita durante la sedimentación.

La composición mineralógica de la fracción arcilla también puede indicar la formación autigénica de la paligorskita a partir de la montmorillonita o el proceso inverso formación de la montmorillonita a partir de la paligorskita. La alteración de esmectita a paligorskita en suelos ha sido sugerida por diversos investigadores. Por otra parte, el proceso inverso también ha sido descrito. Los diagramas de estabilidad para paligorskita-esmectita propuestos por Weaver y Beck (1977) y Elprince et al. (1979) sugieren que la estabilidad de la esmectita sobre la paligorskita, se favorece por la disminución en las actividades de magnesio, silicio y pH.

En estos suelos el porcentaje de sílice amorfa es alto (SiO₂=7.80% en el suelo y 10.03% en la arcilla) y también está presente aluminio amorfo (0.18% en el suelo y 1.06% en la arcilla): La alta cantidad de sílice en el suelo coincide con la presencia de sílice opalina determinada por otras técnicas experimentales. También es alta su proporción en la arcilla por lo que puede estar además en forma geliforme. Asimismo, es de destacar que la paligorskita se enriquece en las fracciones más finas que es donde se dan la mayoría de las fases geliformes. También está presente magnesio libre. Todos estos datos coinciden con la posibilidad de la formación autigénica de la paligorskita. Para Singer y Norrish (1974) la paligorskita no es estable por debajo de un pH 7.7 a alta concentración de magnesio o por debajo de pH 9 a más bajos niveles de magnesio. De acuerdo con estos datos y teniendo en cuenta que el pH de estos suelos es de 7.6 y que las concentraciones de magnesio no son muy altas es muy posible que lo que se dé es la transformación de paligorskita hacia esmectita.

La paligorskita puede aparecer nucleada sobre calcita o yeso de distintos tamaños como sustratos, así como, sobre otros componentes como cuarzo, feldespatos y hornblenda (Singer, 1984). En este trabajo la formación de paligorskita sobre partículas de cuarzo ha sido observada por microscopía electrónica de barrido y análisis químico por energía dispersiva de rayos X. Se observaron las fibras de paligorskita, cuyo análisis químico indica que estaba compuesto por silicio, aluminio y magnesio, formado sobre un mineral solo constituido por sílice y con morfología de cuarzo. Estos datos están más de acuerdo con formación de paligorskita durante la sedimentación usando silicio del material sobre el que se ha nucleado y aluminio y magnesio presentes en el medio en solución.

En los horizontes Ck aparecen concreciones grandes de carbonato cálc-

cico, formadas por recristalización durante la sedimentación, las cuales están constituidas por carbonato cálcico e impurezas de cuarzo. Sobre estos cristales no aparecen fibras de paligorskita. Conjuntamente aparecen otras partículas constituidas por caliza, cuarzo y minerales de la arcilla que es donde están presentes más abundantemente los cristales de paligorskita.

De todo lo expuesto parece deducirse la formación de paligorskita en las condiciones en que se produjo la formación de los horizontes Ck. En las condiciones fisicoquímicas actuales de estos suelos parece más probable la transformación de paligorskita a esmectita.

BIBLIOGRAFIA

Elprince, A.M.; Mashhady, A.S. y Aba-Husayn, M.M. 1979. The occurrence of pedogenic palygorskite (attapulgit) in Saudi Arabia. Soil Sc., Moscow, 7, 154-160.

Martín de Vidales, J.L.; Galván, J.; Arregui, M. y Jiménez Ballesta, R. 1987. Origen de paligorskita, un modelo paleoedafodiagenético. Bol. Soc. Esp. Min., 44-45.

Sánchez Camazano, M.; García Rodríguez, A. y Forteza Bonnin, J. 1984. Sepiolita y paligorskita en suelos de la Comarca de Cerrato (Palencia). I Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo. Tomo II. Sociedad Española de la Ciencia del Suelo. Madrid.

Singer, A. y Galán, E. (Eds) 1984. Sepiolite-palygorskite. Occurrence, genesis and uses. Developments in Sedimentology. Elsevier Amsterdam.

Singer, A. y Norrish, K. 1974. Pedogenic palygorskite occurrences in Australia. Am. Mineral., 59, 508-517.

Weaver, C.E. y Beck, K.C. 1977. Miocene of the S.E. United States: a model for chemical sedimentation in a peri-marine environment. Sediment. Geol., 17 1-234.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la ayuda económica para realizar este trabajo a la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica a través del Proyecto 3522.